

EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNGEN ÜBER DEN ZUSAMMENHANG DER GESETZE VON FLUORESLENZ UND TEMPERATURSTRAHLUNG

Von L. KOZMA

Institut für Experimentalphysik der József Attila Universität, Szeged

(Eingegangen am 15. Juni 1963)

Es wird die Gültigkeit der Stepanowschen Formel experimentell untersucht. Die Meßergebnisse zeigen, daß die spektrale Verteilung der Temperaturstrahlung der Lösungen Abweichungen von dem Fluoreszenzspektrum aufweist.

§ 1. Zur experimentellen Unterstützung der bei den kondensierten lumineszierenden Systemen geltenden STEPANOWSchen Relation [1]

$$\frac{f_e(\nu)}{k(\nu)} = D\nu^3 e^{-\frac{h\nu}{kT}} \quad (1)$$

bzw. deren modifizierten Form [2]

$$\frac{f_e(\nu)}{k(\nu)} = Dn^2(\nu)\eta(\nu)\nu^3 e^{-\frac{h\nu}{kT}} \quad (2)$$

wurden bereits mehrere Untersuchungen [3–8] durchgeführt ($f_e(\nu)$ bezeichnet das Lumineszenzspektrum, $k(\nu)$ das Absorptionsspektrum, D eine von der Frequenz ν unabhängige Konstante, T die absolute Temperatur der Lösung, $n(\nu)$ den Brechungsindex, $\eta(\nu)$ die Quantenausbeute, h bzw. k die Planck'sche bzw. die Boltzmann'sche Konstante).

Jedoch genügen die zur Verfügung stehenden Versuchsdaten nicht um einzelne bei der Untersuchung der Gl. (1) und (2) auftretenden Fragen beantworten zu können.

Deshalb wurden Messungen an Lösungen mehrerer Stoffe von verschiedener Struktur durchgeführt, bei denen das Maximum des Lumineszenzspektrums an verschiedenen Stellen des sichtbaren Spektralgebietes liegt.

Die auf die Gültigkeit der Gl. (1) bezüglichen Untersuchungen wurden zum Teil mit den bereits von anderen Autoren angewendeten Methoden durchgeführt. Falls Gl. (1) erfüllt ist, soll die Darstellung des Zusammenhanges

$$F(\nu) = \lg f_e(\nu) - \lg k(\nu) - 3 \lg \nu \quad (3)$$

als Funktion der Frequenz ν eine Gerade ergeben, deren Steigung m die Berechnung der „effektiven Temperatur“ T^* der Lösung ermöglicht (nach Gl. (1) sollte

$m = -(h \lg e)/kT$ sein, doch ergibt sich aus dem bisherigen Untersuchungen $m = -(h \lg e)/kT^*$, wo T^* die „effektive Temperatur“ der Lösung bedeutet). Die logarithmische Auswertungsmethode (3) ist aber nicht empfindlich genug, deshalb schien es angezeigt, den Zusammenhang der Spektren auch auf eine andere Weise zu untersuchen.

Aus Gl. (1) geht hervor, daß das Lumineszenzspektrum $f_e(\nu)$ und der zur Temperatur T gehörende Emissionskoeffizient $W_e^T(\nu)$ der Temperaturstrahlung (die Planck'sche Funktion ϵ_ν einander proportional sind:

$$f_e(\nu) = D(T)W_e^T(\nu) \quad (4)$$

Gl. (2) ergibt dagegen den Zusammenhang

$$f_e(\nu) = D(T)\eta(\nu)W_e^T(\nu). \quad (5)$$

Im weiteren wird die Gültigkeit der Zusammenhänge (3) und (4) eingehend untersucht.

§ 2. Die Absorptionsspektren der Lösungen wurden mittels eines Spektrophotometers Optica Milano Typ CF—4 untersucht, bei dem — mit Hilfe einer zusätzlichen Einrichtung — die Schichtdicke der Lösungen bis zu 20 cm erhöht werden konnte. Die Ausmessung der Lumineszenzspektren erfolgte mit der in [9] beschriebenen Methode. Die Reabsorption wurde stets berücksichtigt, während die Spektrale Wirkung der Sekundärlumineszenz durch die Herabsetzung der Schichtdicke l der zu messenden Lösung unter die Fehlergrenze der Messung gebracht wurde [9]. Als Lichtquelle diente eine Xenonlampe Osram XBO 500 bzw. eine Quecksilberlampe HBO 200 derselben Fabrik. Das erregende Licht wurde mittels eines Doppelmonochromators oder eines Interferenzfilters SIF nahezu monochromatisiert. Die auf die Lösungen und die Versuchsbedingungen bezüglichen Daten sind in Tab. I zusammengefaßt.

§ 3. Aus den in Fig. 1—9 dargestellten Absorptions- und Lumineszenzspektren läßt sich die qualitative Gesetzmäßigkeit ablesen, daß *die als Funktion der Wellenlänge λ dargestellten Spektren einander um so mehr überlappen und in Überlappungsgebiet einen um so steileren Verlauf aufweisen, je größer die dem reinen Elektronenübergang entsprechende Wellenlänge ist.*

In Fig. 10 wurden die der Gl. (3) entsprechenden Geraden dargestellt (die auf die einzelnen Stoffe bezüglichen Zahlen bei den Kurven entsprechen den Nummern der Tab. I). Aus der Figur geht hervor, daß Gl. (3) im Falle von acht untersuchten Lösungen erfüllt ist, auf die Erythrosin—Lösung dagegen nicht anwendbar erscheint. (Im letzterwähnten Falle ist wahrscheinlich die in [2] eingeführte Bedingung 1 oder 7 nicht erfüllt.) Die in Spalte 11 der Tab. I enthaltenen, aus der Steigung der Kurven berechneten Werte T^* , deren Fehler höchstens 2—5 °K beträgt, sind in jedem Falle höher, als die wahre Temperatur T der Lösungen. Die Temperaturunterschiede $\Delta T = T^* - T$ zeigen, wie aus der Tabelle ersichtlich, weder mit der spektralen Lage des Lumineszenzspektrums, noch mit der absoluten Quantenausbeute der Fluoreszenz einen eindeutigen Zusammenhang.

Zur Kontrolle der Formel (1) mit der nichtlogarithmischen Methode auf Grund der Gl. (4) wurden in Fig. 11 die Lumineszenzspektren für fünf Stoffe mit ausgezogenen Linien dargestellt (die Nummern der Kurven entsprechen denjenigen der Tabelle I). Die gestrichelten Kurven beziehen sich auf die Funktionen $W_q^T(\lambda)$,

Tabelle 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Nr.	Fluoreszierende Stoffe und Konzentrationen (Mol/l)	Lösungsmittel und Zusätze	Angaben zur Bestimmung der Quantenausbeute				Angaben zur Bestimmung des Lumineszenzspektrums			
			λ_e in m μ	I in cm	$k(\lambda)$ in cm $^{-1}$ $k_{\max}(\lambda) \cdot I$	$\eta(\lambda)$ in %	λ_e in m μ	I in cm	$k_{\max}(\lambda) \cdot I$	$T^{\circ} K^{\circ}$ ($T = 298^{\circ} K$)
1	Äsculin $5 \cdot 10^{-5}$	Äthanol $5 \cdot 10^{-3}$ Mol/l NaOH	407	0,05	1,659 0,08295	98	409	0,01	0,01659	325
2	Al-Morin $5 \cdot 10^{-5}$	Äthanol 1 Vol% CH_3COOH	430	0,06	2,312 0,1387	97	420	0,05	0,11560	329
3	Trypaflavin $5 \cdot 10^{-5}$	Äthanol $3 \cdot 10^{-3}$ Mol/l HCl	460	0,02	5,957 0,1191	70	436	0,01	0,0596	344
4	Fluoreszein $5 \cdot 10^{-5}$	Wasser 3% NaOH	490	0,01	10,35 0,1035	93	475	0,01	0,1035	316
5	Rhodulinorange $5 \cdot 10^{-5}$	Äthanol $3 \cdot 10^{-3}$ Mol/l NaOH	491	0,05	2,356 0,1178	81	483 513	0,05	0,1178	321
6	Eosin $5 \cdot 10^{-5}$	20% Wasser + 80% Äthanol $5 \cdot 10^{-3}$ Mol/l NaOH	520	0,01	26,48 0,2648	93	505 530	0,001	0,02648	350
7	Erythrosin $5 \cdot 10^{-5}$	Äthanol $5 \cdot 10^{-3}$ Mol/l NaOH	520	0,01	13,60 0,1360	83	505 530	0,01	0,1360	—
8	Rose Bengale $5 \cdot 10^{-5}$	Äthanol $5 \cdot 10^{-3}$ Mol/l NaOH	552	0,06	7,650 0,459	30	546	0,05	0,38250	395
9	Rhodamin B $5 \cdot 10^{-5}$	Äthanol $5 \cdot 10^{-3}$ Mol/l HCl	555	0,01	9,898 0,0989	57	546 436	0,01	0,0989	328

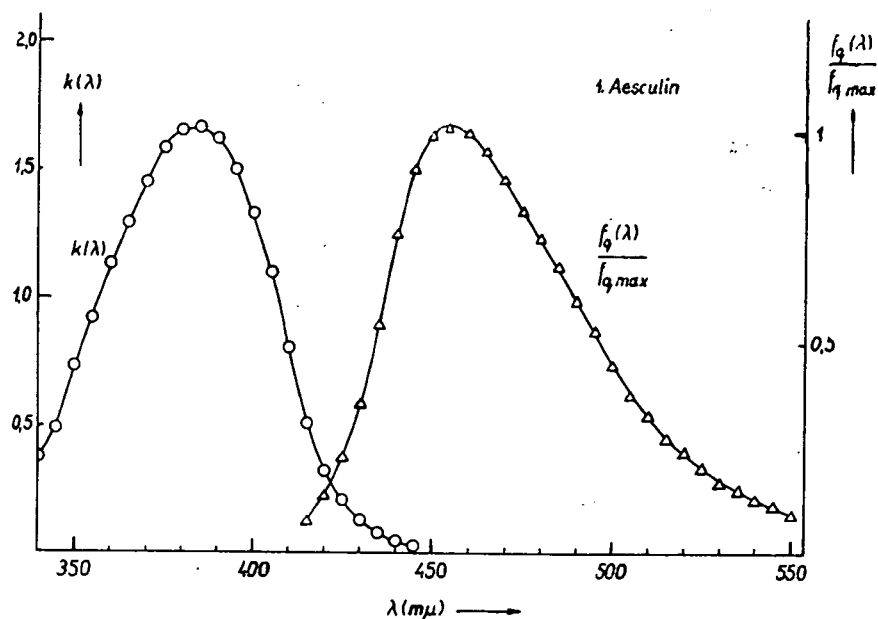


Fig. 1

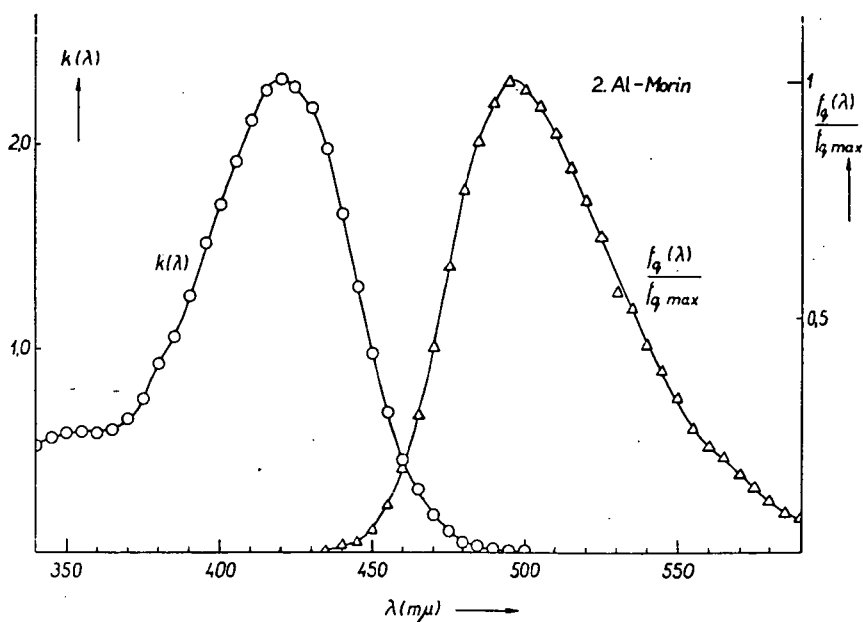


Fig. 2

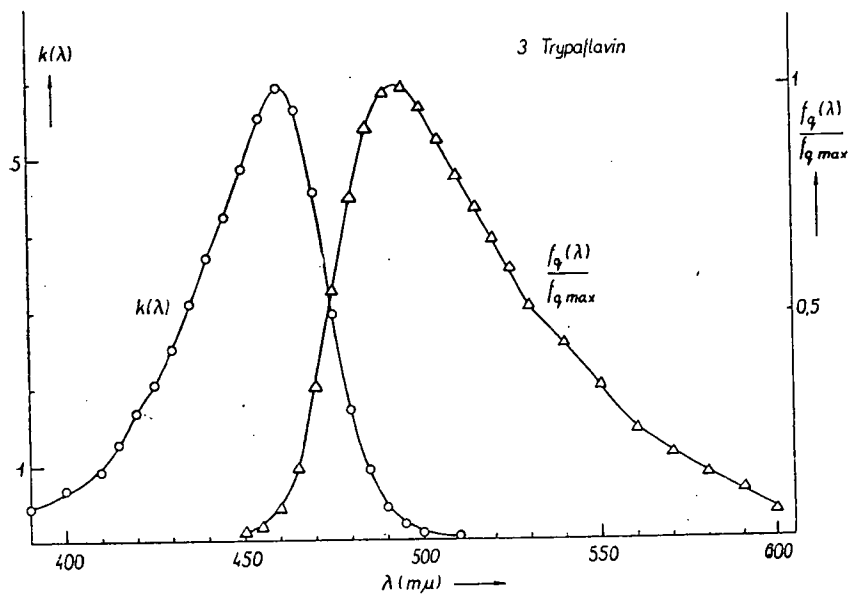


Fig. 3

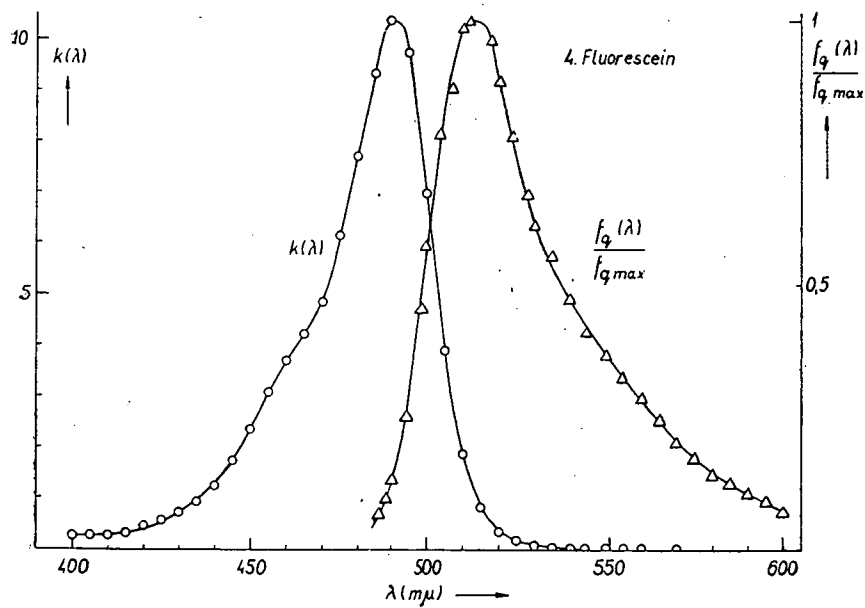


Fig. 4

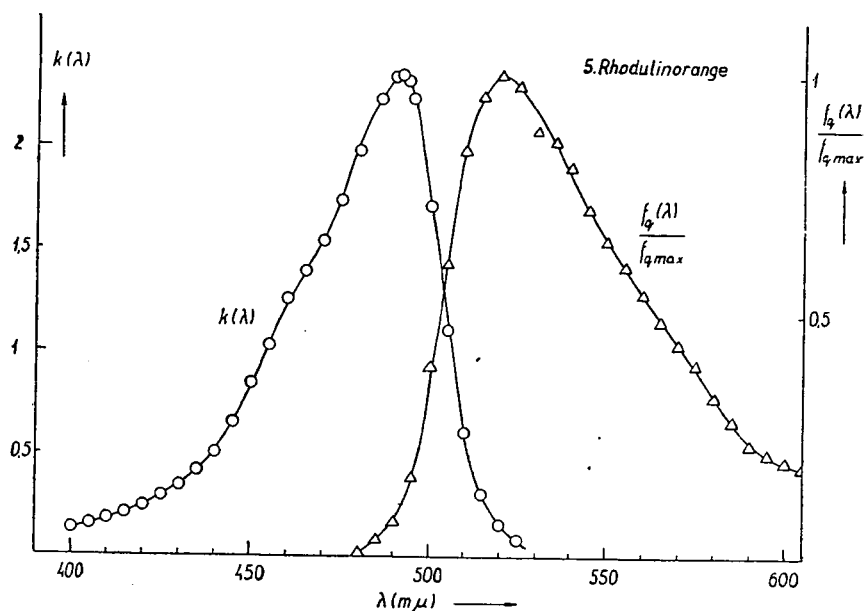


Fig. 5

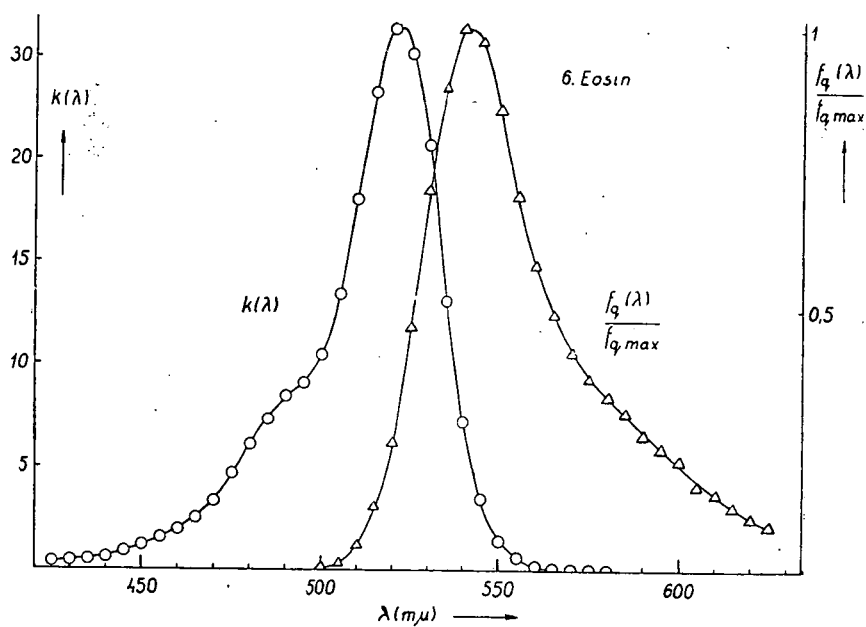


Fig. 6

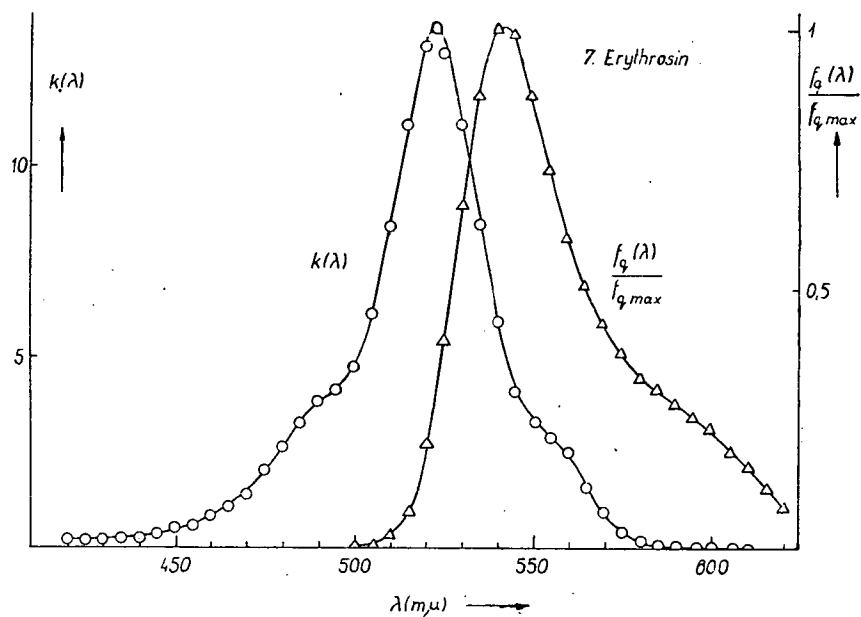


Fig. 7

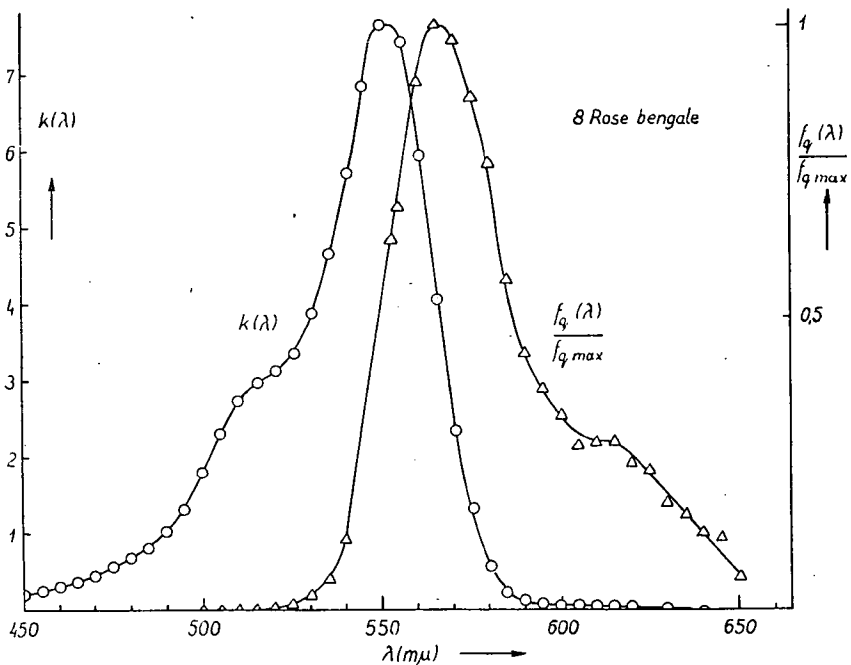


Fig. 8

die so dargestellt sind, daß bei der Maximumstelle λ_1 des Lumineszenzspektrums die Gl. $f_q(\lambda_1) = W_q^T(\lambda_1)$ besteht.¹

Auf Grund der Diagramme der Fig. 11 und der Ergebnisse früherer, in unserem Institute durchgeführter ähnlicher Untersuchungen sind folgende qualitative Gesetzmäßigkeiten bezüglich des Zusammenhanges der Spektren der Lumineszenz- bzw. Temperaturstrahlung festzustellen.² Bei je höheren Wellenlängen das Maximum des Lumineszenzspektrums liegt, um so besser ist die Übereinstimmung zwischen

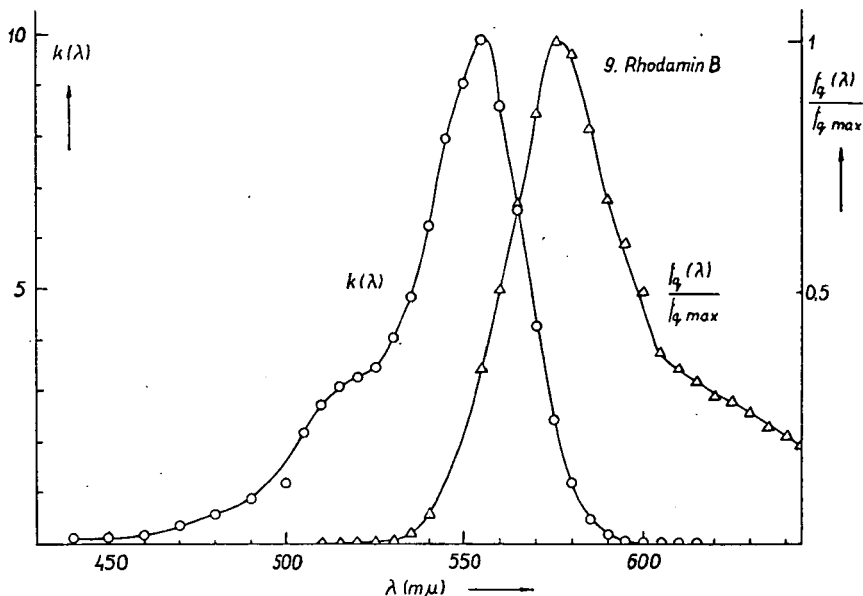


Fig. 9

dem Verlaufe der Funktionen $f_q(\lambda)$ und $W_q^T(\lambda)$. Das bedeutet, der Gl. (5) entsprechend, daß die Funktion $\eta(\lambda)$ bei den blau fluoreszierenden Stoffen bereits in einem dem kurzwelligen Teile des Lumineszenzspektrums entsprechenden Spektralgebiet, bei den orangegelb fluoreszierenden dagegen erst bei größeren Wellenlängen abzufallen beginnt. Im Falle von Eosin und Rose Bengale ergab sich, daß die Funktion $W_q^T(\lambda)$ gegen das Lumineszenzspektrum $f_q(\lambda)$ langwellig verschoben erscheint, dagegen ist der Verlauf der verhältnismäßig hohen T^* -Werten entsprechenden Funktion $W_q^{T*}(\lambda)$ mit demjenigen des Lumineszenzspektrums identisch.

Diese Erfahrungen, in Verbindung mit den früheren [2], [3], weisen darauf hin, daß nicht Gl. (1) bzw. (4), sondern der Zusammenhang (5) im Falle der lumines-

¹ Definitionsgemäß ist $W_q^T(\lambda)d\lambda \equiv \frac{W_e^T(\nu)d\nu}{h\nu}$; $\lambda = \frac{c}{\nu}$; $d\lambda \cong d\nu$.

² Aus den zur Vermeidung der Überfüllung der Figur weggelassenen Spektren des Al-Morins und Rhodulinorange ergibt sich dasselbe, wie im Falle des Äsculins und Fluoreszeins.

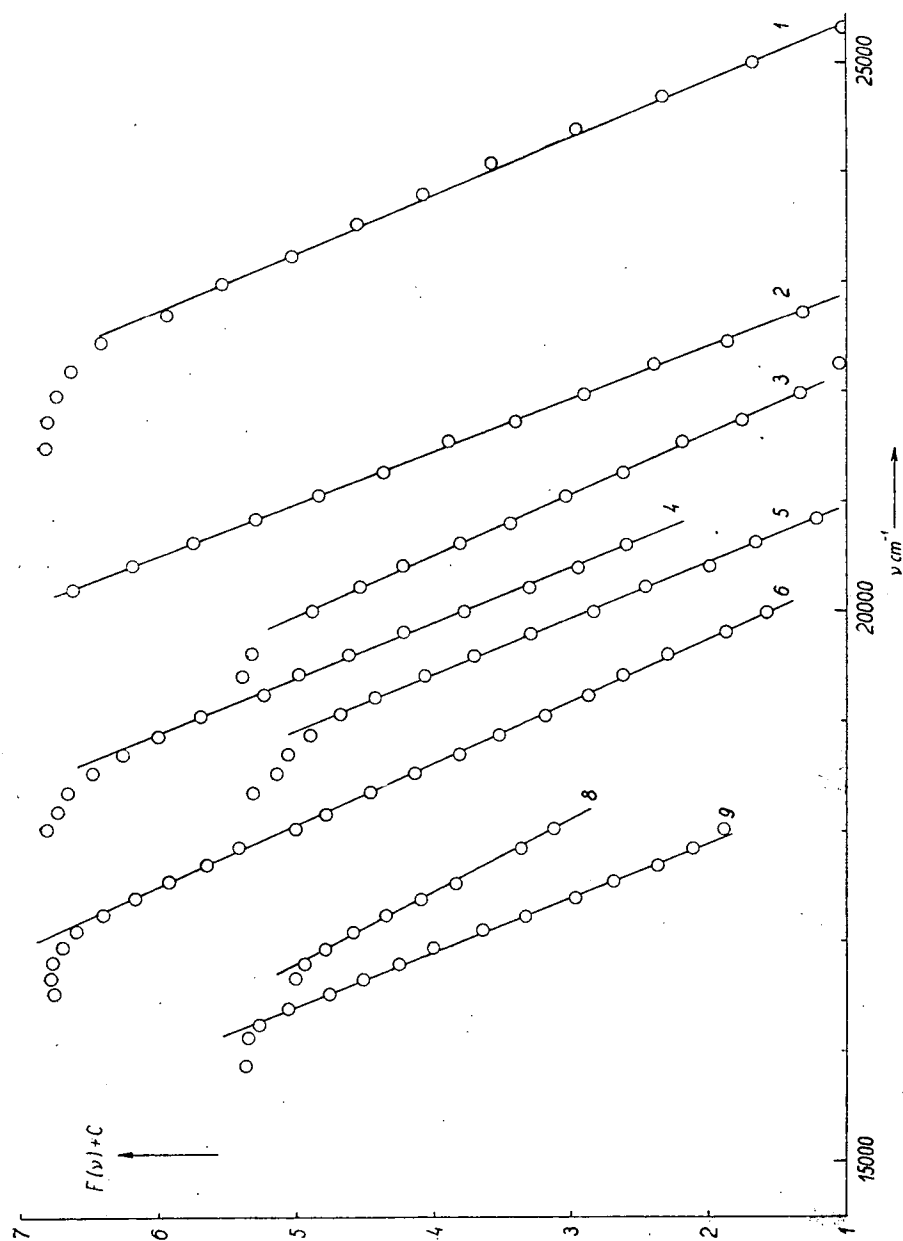


Fig. 10

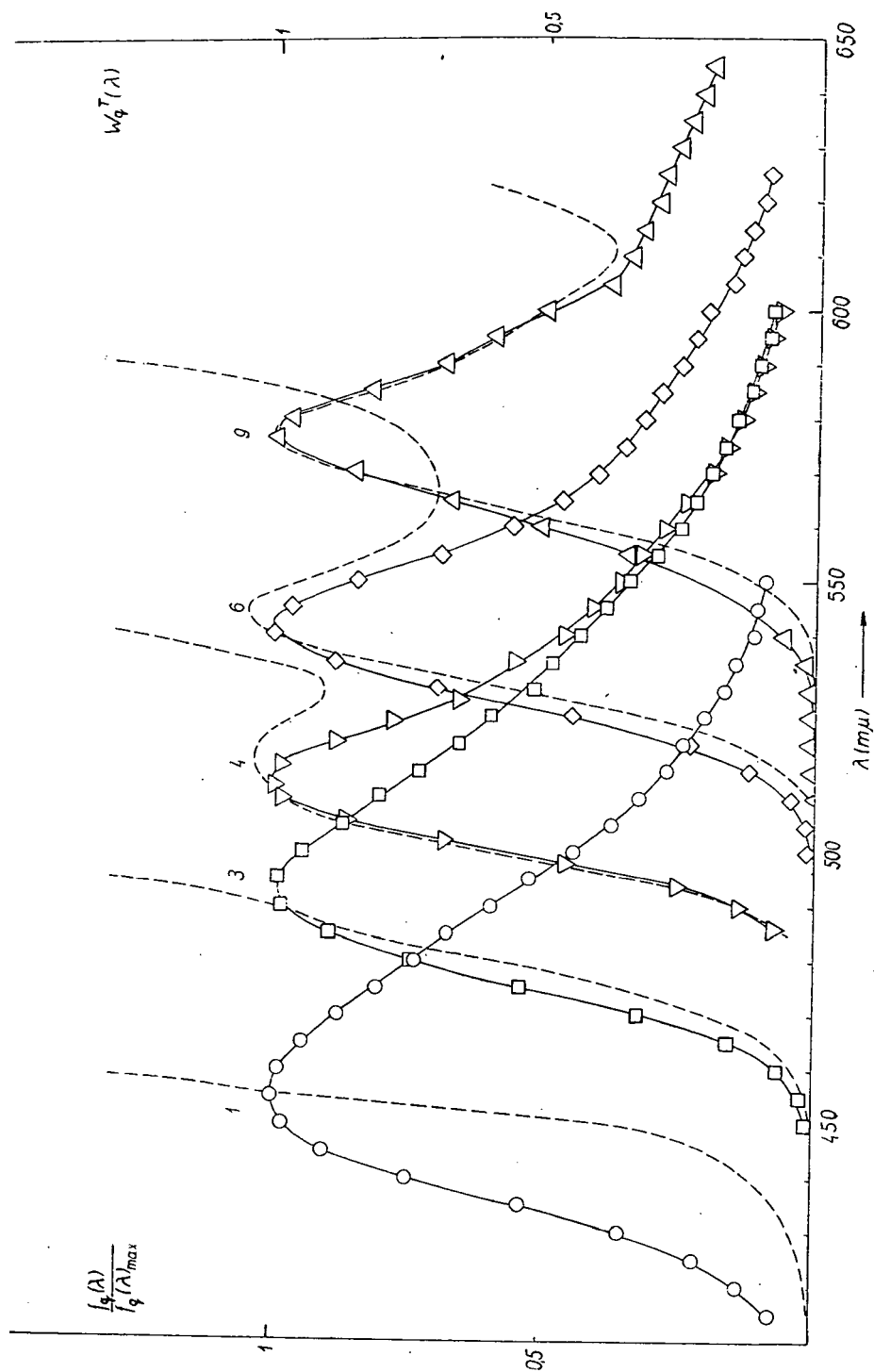


Fig. 11

zierenden Lösungen als eine allgemeinere Gültigkeit besitzende anzusehen ist. Zur Kontrolle des letztgenannten Zusammenhanges sind weitere Versuche im Gange.

* * *

Herrn Prof. Dr. A. BUDÓ, dem Direktor unseres Institutes, spreche ich für seine wertvollen Ratschläge auch hier meinen besten Dank aus.

ЭХПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДЛЯ СВЯЗИ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО И ТЕПЛОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Л. Козма

Экспериментально исследовалось соотношение Степанова. Данные измерения показывают, что распределение теплового и люминесцентного спектров в случае растворов отличаются.

Literatur

- [1] *Stepanow, B. I.*: DAN UdSSR **112**, 839 (1957).
- [2] *Ketskemény, I., J. Dombi, R. Horvai*: Ann. Phys. **7**, 342 (1961).
- [3] *Ketskemény, I., J. Dombi, J. Hevesi, R. Horvai, L. Kozma*: Acta Phys. et Chem. Szeged **7**, 88 (1961).
- [4] *Hevesi, J., L. Kozma*: Acta Phys. et Chem. Szeged **8**, 103 (1962).
- [5] *Alenzew, M. N., L. A. Pachomütschewa*: IAN UdSSR **22**, 1377 (1958).
- [6] *Masurenko, Ju. T., B. S. Neporent*: Optika i spektroskopija **12**, 571 (1962).
- [7] *Masurenko, Ju. T.*: Optika i spektroskopija **13**, 854 (1962).
- [8] *Krawzow, L. A., A. N. Rubinow*: Optika i spektroskopija **12**, 636 (1962).
- [9] *Ketskemény, I., J. Dombi, R. Horvai, J. Hevesi, L. Kozma*: Acta Phys. et Chem. Szeged **7**, 17 (1961).